

(f)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243132

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

H01B 1/00
C09J 9/02
C23C 18/28
C23C 18/31

(21)Application number : 11-043005

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1999

(72)Inventor : OYAMADA MASAOKI
ABE SHINJI

(54) CONDUCTIVE ELECTROLESS PLATING POWDER, MANUFACTURE THEREOF, AND CONDUCTIVE MATERIAL MADE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a favorable electric conductivity against connection between conductor patterns or electrodes having oxide coating on the surface by providing minute projections of specific length on the coating outermost surface layer, and substantially making the coating and the minute projections to be a continuous coating.

SOLUTION: By executing an electroless Ni plating method on the surface of particles, Ni or Ni alloy coating is formed. For Ni alloy, Ni-P, Ni-B alloy, or the like is mentioned. The coating outermost surface is provided with minute projections of 0.05-4 μ m, and the size of the minute projection is set under 20% against average particle diameter. The minute projections are required to exist one or more in $(D/2)^2\pi$ (where D is the average diameter of electroless plating powder particles) on the surface on one piece of electroless plating particle. The minute projections and Ni-coating are formed into continuous coating, the minute projection is not detached by ultrasonic wave or the like, and hence it has excellent adhesion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3696429

[Date of registration] 08.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

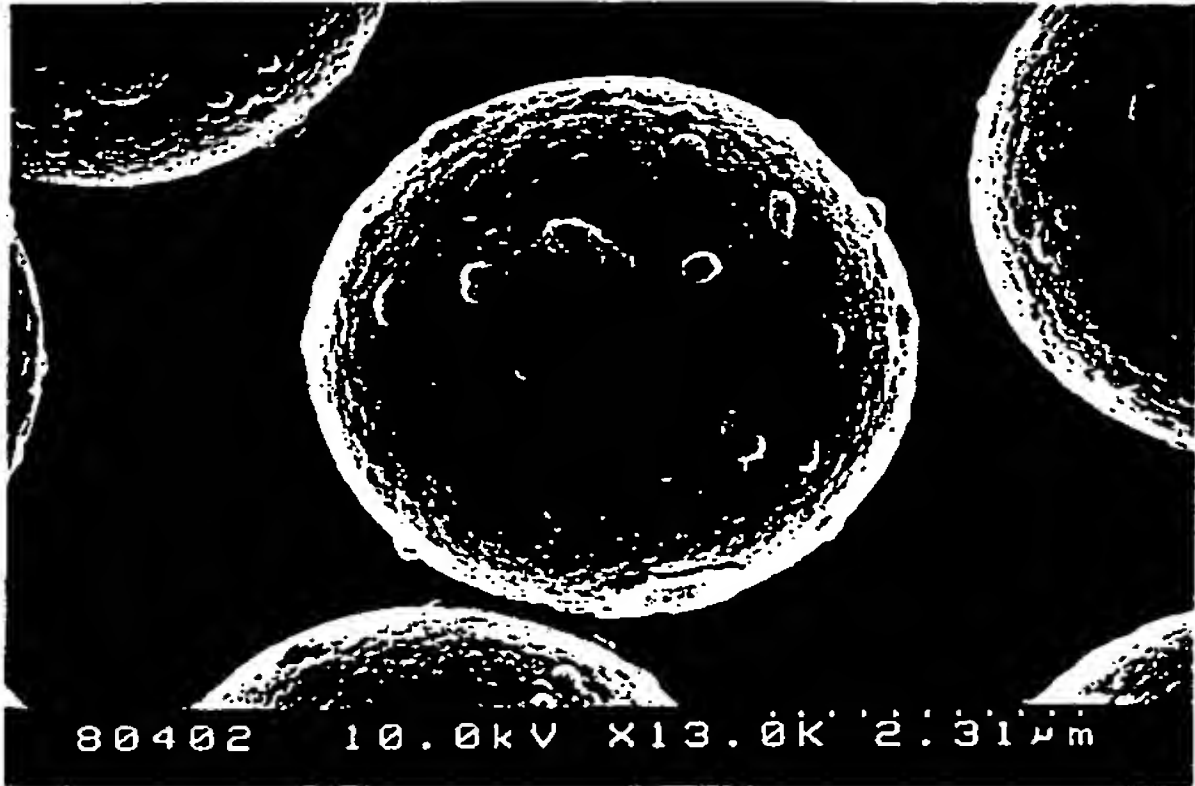
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 B	1/00	H 0 1 B 1/00	G 4 J 0 4 0
C 0 9 J	9/02	C 0 9 J 9/02	C 4 K 0 2 2
C 2 3 C	18/28	C 2 3 C 18/28	5 G 3 0 1
	18/31	18/31	A
			A
審査請求 未請求 請求項の数8 O L（全 10 頁）			

(21)出願番号	特願平11－43005	(71)出願人	000230593 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(22)出願日	平成11年 2 月22日(1999.2.22)	(72)発明者	小山田 雅明 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内
		(72)発明者	阿部 真二 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内
		(74)代理人	100057874 弁理士 曾我 道照（外6名）
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 導電性無電解めっき粉体とその製造方法並びに該めっき粉体からなる導電性材料

(57)【要約】
【課題】 電子機器類の微小電極接合に用いられる導電性無電解めっき粉体とその製造方法を提供する。
【解決手段】 平均粒径が1～20 μmの球状芯材粒子表面上に、無電解めっき法により、表層に0.05～4 μmの微小突起を有し、且つこの上にこれと実質的に連続皮膜をなすニッケル又はニッケル合金皮膜を形成した導電性無電解めっき粉体。このめっき粉体の製造方法並びに該めっき粉体からなる導電性材料も開示する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の球状芯材粒子表面上に無電解めっき法によりニッケル又はニッケル合金皮膜を形成した導電性無電解めっき粉体において、該皮膜最表層に $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ の微小突起を有し、且つ該皮膜と該微小突起とは実質的に連続皮膜であることを特徴とする導電性無電解めっき粉体。

【請求項2】 微小突起は、無電解めっき粉体粒子1個の表面上において、 $(D/2)^2 \mu\text{m}^2$ （但し、 D は無電解めっき粉体粒子の平均直径）中に1個以上存在する請求項1記載の導電性無電解めっき粉体。

【請求項3】 請求項1記載の導電性無電解めっき粉体の上に、金めっき皮膜を形成した導電性無電解めっき粉体。

【請求項4】 球状芯材粒子が樹脂粒子からなる請求項1乃至3のいずれか1項記載の導電性無電解めっき粉体。

【請求項5】 球状芯材粒子表面にパラジウムイオンを捕捉させた後、これを還元してパラジウムを球状芯材粒子表面に担持させる触媒化処理工程と、その後少なくとも下記A工程及びB工程の両工程を行うことからなる導電性無電解めっき粉体の製造方法：

A工程：球状芯材の水性スラリーをニッケル塩、還元剤、錯化剤などを含んだ無電解めっき浴に添加する無電解めっき工程、

B工程：球状芯材の水性スラリーに無電解めっき液の構成成分を少なくとも2液に分離して、それぞれを同時にかつ経時的に添加する無電解めっき工程。

【請求項6】 初めにA工程をした後、次いでB工程をする請求項5記載の導電性無電解めっき粉体の製造方法。

【請求項7】 請求項5又は6記載の導電性無電解めっき粉体の製造方法に、更に金めっき処理を施すC工程を行うことを付加する導電性無電解めっき粉体の製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至4のいずれか1項記載の導電性無電解めっき粉体からなる導電性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、電子機器類の微小電極接合に用いられる導電性無電解めっき粉体とその製造方法並びに該めっき粉体からなる導電性材料に関し、詳しくは、対向する接続回路を導通接着するための導電性接着剤、異方性導電膜、異方性導電接着剤等に用いられる導電性無電解めっき粉体とその製造方法並びに導電性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、導電性接着剤、異方性導電膜、異方性導電接着剤等に用いられている導電性粉体としては、ニッケル、銅、銀、金、はんだ等の金属粉末；

(2)

特開2000-243132

2

カーボン粉末やカーボン繊維、カーボンフレーク等のカーボン系；樹脂芯材粒子の表面に無電解めっき及び真空蒸着等でニッケル、ニッケル-金、銅、金、銀、はんだなどの金属を被覆した導電性めっき粉体が知られている。上記金属粉末を用いた導電性粉体は、比重が大きく、形状が不定形で且つ粒度分布が広いため、各種マトリックス材料に混合して使用される際、沈降または分散化が非常に困難で使用される用途が限定される。

【0003】上記カーボン系粉末を用いた導電性粉体は、カーボン自体の導電性が低く、高い導電性能や高信頼性を要求される用途では使用されない。上記導電性めっき粉体を用いた導電性粉体は、一般には、予め調製されためっき液に芯材粉末を浸漬し、経験的推測によって定められた時間めっき反応させた後反応を停止する方法で製造されており、この方法で得られる無電解めっき粉末は、表面に突起を持つものが得られやすいが、被めっき芯材の比表面積が大きな粉末や粒状体の場合には、めっき液の自己分解が生じるため、得られる無電解めっき粉末は、微細なニッケル分解物の混入したものとなる。また、強固な凝集体を形成するため、物理的手法などにより、解砕を行うと凝集体が破壊し、未被覆面が露出する現象を招く。

【0004】このような問題を解消した粉粒状芯材に対する無電解めっき手段として、例えば本出願人が先に開発した有機質または無機質の基材表面に無電解めっき法による微細な金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜として沈積形成された無電解めっき粉末からなる導電性フィラーがある（特開平1-242782号公報）。上記方法により得られる無電解めっき粉末は、芯材粉末にめっき形成された微細な金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜として沈積形成されており、その皮膜形状は瘤状にならず、平滑性に優れているものであり、導電性接着剤、異方性導電膜、異方性導電接着剤等に使用される際には、優れた高導電性能を付与することが可能となった。

【0005】しかし、上記方法により得られる無電解めっき粉末は、表面が平滑のため、例えばアルミニウム配線パターンが形成された配線基板を、そのアルミニウム配線パターンが対面した状態で接着するような導電性接着剤等に使用される際、アルミニウム配線パターン表面には通常 $3 \sim 9 \text{ nm}$ の酸化皮膜が存在しているため、その酸化皮膜を破ることができず、また接触面積も小さいため、良好な導電性を得ることができない場合もある。

【0006】また、特開平4-36902号公報には、表面に突起を持った非導電性微粒子の表面に金属めっきを行うことにより導電性微粒子を製造する方法が記載されている。しかし、上記導電性微粒子は、芯材に特徴を有し、平滑な表面形状を示す微粒子（母粒子）表面に同じ材質或いは異なった材質の子粒子を接着剤を用いて付着させるか或いは直接融着させる、または母粒子を回転する容器に入れて、粒子表面に子粒子を付着させ、容器

を回転させながら溶媒を蒸発させる方法などにより、突起を形成させて、粒子表面上に金属めっきを施すことにより得られるため、めっき前処理工程などで、分散のために使用される超音波処理などにより容易に子粒子が脱離するなどの欠点を有し、めっき後の表面状態にばらつきが生じ、常に良好な導電性を得ることはできない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題を解決するものであり、その目的は表面に酸化皮膜を有する導体パターン間又は電極間の接続に対して、良好な導電性を有する導電性無電解めっき粉体と工業的に有利な製造方法並びに該無電解めっき粉体からなる導電性材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の球状芯材粒子表面上に無電解めっき法によりニッケル又はニッケル合金皮膜を形成した導電性無電解めっき粉体において、該皮膜最表層に $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ の微小突起を有し、且つ該皮膜と該微小突起とは実質的に連続皮膜であることを特徴とする導電性無電解めっき粉体を提供するものである。さらに又本発明は、球状芯材粒子表面にパラジウムイオンを捕捉させた後、これを還元してパラジウムを球状芯材粒子表面に担持させる触媒化処理工程と、その後少なくとも下記A工程及びB工程の両工程を行うことからなる導電性無電解めっき粉体の製造方法を提供するものである。

A工程：球状芯材の水性スラリーをニッケル塩、還元剤、錯化剤などを含んだ無電解めっき浴に添加する無電解めっき工程、

B工程：球状芯材の水性スラリーに無電解めっき液の構成成分を少なくとも2液に分離して、それぞれを同時にかつ経時的に添加する無電解めっき工程。

さらに又本発明は、前記の導電性無電解めっき粉体を使用した導電性材料を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明が提供しようとする導電性無電解めっき粉体は、平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状芯材粒子表面上に無電解めっき法によりニッケル又はニッケル合金（以下、単にニッケルとして説明することがある）皮膜を形成した無電解めっき粉体において、ニッケル皮膜最表層に $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ の微小突起を有し、且つニッケル皮膜と微小突起とは実質的に連続皮膜であることを構成上の特徴とする。該めっき粉体は、粒子表面に無電解ニッケルめっき法により、ニッケル或いはニッケル合金皮膜が形成されているものである。ニッケル合金としては、ニッケル—リン、ニッケル—ホウ素合金等がある。

【0010】該表面は、 $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ の微小突起を有し、該微小突起の大きさは、無電解めっき粉体の平均粒子径に対して20%以下であることが好適である。例

えば平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ の場合、微小突起は $1 \mu\text{m}$ 以下であり、 $10 \mu\text{m}$ の場合は $2 \mu\text{m}$ 以下となる。微小突起を平均粒子径の20%以下にする理由は、20%を越えるような微小突起は、実質的には製造が困難なためである。その微小突起の大きさは、後述するめっき膜厚と関係があり、その大きさはめっき膜厚に対して最大で10倍程度の大きさのものしか得られない。例えばめっき膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ の場合、微小突起の大きさは $2 \mu\text{m}$ 以下のものが形成される。該膜厚は、化学分析によって確認され、また微小突起の大きさは電子顕微鏡写真により確認することができる。

【0011】該微小突起の材質は、特に限定されるものではないが、ニッケルもしくはニッケル合金であることが好ましい。該微小突起は、無電解めっき粉体粒子一個の表面上において、多数存在していることが必要であるが、少なくとも $(D/2)^2 \mu\text{m}^2$ （但し、Dは無電解めっき粉体粒子の平均直径）中に一個以上存在している必要がある。該微小突起の存在割合もまた、電子顕微鏡写真により確認することができる。該微小突起の形状は、特に限定されるものではなく、半円状、円錐状、角錐状等何れの形状であっても良い。

【0012】本発明の導電性無電解めっき粉体は、前記のような突起を有するものであるが、その構造は、球状芯材粒子に無電解ニッケルめっき法によって、ニッケルの微小突起とニッケル皮膜を同時に形成したものである。その構造は、該微小突起とニッケル皮膜とから構成されるものであるが、例えば球状芯材粒子上に微小突起の核とニッケル皮膜を同時に形成させた後、該表面に更に均一且つ連続ニッケル皮膜が形成している物（イ）、また球状芯材粒子上にニッケル皮膜が形成された後、該表面に微小突起の核とニッケル皮膜が同時に形成されている物（ロ）、また（ロ）にニッケル皮膜が形成されている物（ハ）、更に（イ）～（ハ）の表面に金めっき皮膜が形成されている物（ニ）などである。

【0013】上記導電性無電解めっき粉体は、何れもニッケル皮膜の成長とともに該微小突起も成長しているため、微小突起とニッケル皮膜は連続皮膜となっており、微小突起が超音波などによって脱離することなく密着性に優れていることが構造上の特徴となる。かかる連続皮膜を形成しているニッケル皮膜と微小突起は、該粒子の切断面によって確認することができる。

【0014】球状芯材粒子は水に不溶な粉体であれば材質に特に限定はないが、性状として外観的に球状を呈し、無電解めっき可能な無機質または有機質の粉体から選択される。無機質の球状芯材粉体としては、金属粉末、金属又は非金属の酸化物（含有物も含む）、アルミノ珪酸塩を含む金属珪酸塩、金属炭化物、金属窒化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属磷酸塩、金属硫化物、金属酸塩、金属ハロゲン化物又は炭素、ガラス粉末などを例示することができる。

【0015】有機質の球状芯材粉体としては、例えばポリエチレン（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリイソブチレン（PIB）、ポリビニルピリジン、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン、ポリクロロブレン等のポリオレフィン、スチレンーアクリロニトリルコポリマー（SAN）、アクリロニダリルブタジエンスチレンターポリマー（ABS）、エチレンーメタクリル酸コポリマー（イオノマー）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）、エチレンプロピレンエラストマー、ブチルゴム、熱可塑性オレフィンエラストマー等のオレフィンコポリマー、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート（PMA）、ポリアクリルアミド等のアクリル酸誘導体、ポリ酢酸ビニル（PVA）、ポリビニルアルコール（PVAl）、ポリビニルブチラール（PVB）、ポリビニルホルマール（PVF）、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール等のポリビニル化合物、軟質ポリウレタンフォーム、硬質ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー等のポリウレタン、ポリアセタール、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、エポキシ樹脂、ポリフェニレンオキサイド（PPO）等のエーテルポリマー、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリジヒドロキシメチルシクロヘキシルテレフタレート、セルロースエステル、不飽和ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート（PC）等のポリエステル、脂肪族ポリアミド等のポリアミド、フェノール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂（PF）、尿素ホルムアルデヒド樹脂（UF）、メラミンホルムアルデヒド樹脂（MF）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリベンズイミダゾール（PBI）、ベンゾグアナミン、尿素、チオ尿素、メラミン、アセトグアナミン、ジシアンアミド、アニリン等のアミノ化合物とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザールのようなアルデヒド類とからなるアミノ系樹脂、含弗素樹脂、ニトリル系樹脂などを挙げることができる。しかし、これらの中では有機質の樹脂粉体が好適に用いられる。

【0016】かかる芯材粒子は、実質的に球状なものである。その実質的に球状粒子とは、完全な球形の他、楕円のような球形に近い形状を含みうることを意味するが、球形に近いほど好ましい。球状芯材粒子の粒子性状としては、平均粒子径が1～20 μm 、好ましくは3～10 μm の範囲にあり、より好ましくはCV値が10%以下であるものが選択使用される。なおCV値とは、 $\text{CV値}\% = (\text{標準偏差}) / (\text{平均値}) \times 100$ で表される変動係数を意味する。

【0017】上記の粒子性状を備える球状芯材粒子表面に形成される無電解めっき層は、ニッケル又はニッケル合金のめっき皮膜であり、2種以上の複層皮膜であってもよい。複層皮膜の場合、ニッケルー金複層皮膜が好適である。ニッケル合金としては、ニッケルーリン、ニッケルーホウ素などがあり、皮膜中のリン、ホウ素の含有率は特に制限されるものではないが、それぞれ5重量%以下、3重量%以下であることが好ましい。ニッケル又はニッケル合金皮膜に限定している理由は、球状芯材粒子と強固に密着して耐剥離性の良好な無電解めっき層を形成することができるうえ、その上面に金を複層形成するような場合には上層のめっき皮膜層との強固な結合性を確保する中間層として有効に機能する有利性があるからである。また、ニッケルー金複層皮膜にすると、単層皮膜に比べて導電性能を一層向上させることができる。

【0018】形成する無電解ニッケルめっき膜厚は、0.05～0.5 μm の範囲である。0.05 μm 未満では皮膜層の均一性に欠け、しかも導電性能が劣る。0.5 μm を越えるとめっき工程で粒子同士が凝集してブリッジ現象を生じ分散性を損ねる。ここでニッケル膜厚とは、ニッケル皮膜と微小突起とを含んだ厚みを意味し、化学分析により算出される平均膜厚のことである。

【0019】本発明に係る導電性無電解めっき粉体の製造方法は、球状芯材粒子の表面にパラジウムイオンを捕捉させたのち、これを還元してパラジウムを芯材面に担持させる触媒化処理工程と、触媒化処理を施した後の下記A工程とB工程の無電解めっき法を組み合わせることに特徴を有している。

【0020】A工程は、球状芯材の水性スラリーを、ニッケル塩、還元剤、錯化剤などを含んだ無電解めっき浴に添加する無電解めっき工程である。かかるA工程では、球状芯材粒子上へのニッケル皮膜の形成と同時にメッキ浴の自己分解が起こり、この自己分解は、球状芯材粒子の近傍で生じるため、ニッケル皮膜の形成時に該自己分解物が芯材粒子表面上に捕捉されることによって、微小突起の核が生成し、それと同時にニッケル皮膜の形成がなされる方法である。B工程は、球状芯材の水性スラリーに、無電解めっき液の構成成分を少なくとも2液に分離して、それぞれを同時にかつ経時的に（例えば連続的に）添加する無電解めっき工程である。かかるB工程では、球状芯材粒子上に微小突起核がある場合には、微小突起の成長とニッケル皮膜の成長が同時に行われ、微小突起がない場合は、球状芯材粒子上に均一に且つ連続ニッケル皮膜の形成が行われる。

【0021】上記A工程とB工程の組み合わせは、①初めにA工程を行った後、次いでB工程を行う方法、②初めにB工程を行った後、次いでA工程を行う方法、③初めにB工程を行った後、次いでA工程を行い、更にB工程を行う方法などがあるが、この組み合わせは、特に制限されるものではない。

【0022】本発明の方法においては、球状芯材粒子上に初めに微小突起の核形成とニッケル皮膜の形成を同時に生成させた後、次いで該表面に均一且つ連続ニッケル皮膜を形成させる①の組み合わせが好ましい。更に、本発明においてニッケル-金複層皮膜を形成するには、上記のA工程及びB工程の組み合わせでニッケル皮膜を形成した球状芯材上に金めっき処理を施す無電解めっきC工程を行うことによって製造することができる。

【0023】無電解めっき法の具体的手段、例えば①の組み合わせを説明すると、無電解めっきは水系で行うので、まず球状芯材粉体が親水性で無い場合は、酸、アルカリなどによって親水化する必要がある。酸或いはアルカリの選択は球状芯材粉体の特性によって適宜選択される。ついで球状芯材粒子の表面に触媒捕捉能を付与する改質処理を行う。触媒捕捉能とは、触媒化処理工程において、球状芯材粒子表面にパラジウムイオンをキレートまたは塩として捕捉しうる機能であり、一般にアミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、シアノ基、水酸基、ニトリル基またはカルボキシル基の1種または2種以上を球状芯材表面に有するものに捕捉機能がある。したがって、触媒捕捉能を有する球状芯材物質としては、アミノ系樹脂、ニトリル系樹脂またはアミノ硬化剤で硬化させたエポキシ系樹脂などの有機質物を挙げることができ、これらの球状芯材粉体は本発明の目的に好適に使用される。

【0024】球状芯材自体に触媒捕捉能が無い場合は、表面処理により捕捉能を付与する必要があるが、この改質化は特開昭61-64882号公報記載の方法、即ちアミノ基置換オルガノシラン系カップリング剤やアミノ系硬化剤により硬化するエポキシ系樹脂を用いて行うことができる。触媒化処理工程は、球状芯材粉体を塩化パラジウムの希薄な酸性水溶液中に十分に分散させて表面上にパラジウムイオンを捕捉させる。塩化パラジウム水溶液の濃度は、0.05~1g/Lの範囲で十分である。ついで、リパルプ洗浄を行った後、球状芯材粒子表面に捕捉させたパラジウムイオンを還元処理して球状芯材粒子の表面にパラジウムを捕捉させる。この還元処理は、予め球状芯材粉体をスラリー状にし、十分に分散させたところに還元剤水溶液を添加する方法で行われる。使用される還元剤として、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルマリンなどが用いられる。還元剤の添加量は、球状芯材の比表面積により異なるが、概ねスラリーに対して0.01~10g/Lの範囲が適当である。

【0025】無電解めっきA工程は、触媒化処理を施した球状芯材粒子を1~500g/L、好ましくは5~300g/Lの範囲で水に十分に分散させ、水性スラリーを調製する。分散操作には、通常攪拌、高速攪拌あるいはコロイドミルまたはホモジナイザーのような剪断分散

装置を用いて行うことができる。また、上記分散操作に、超音波を併用してもかまわない。なお、分散操作には必要に応じて界面活性剤などの分散剤を添加する場合もある。ついで、ニッケル塩、還元剤、錯化剤及び各種添加剤などを含んだ無電解めっき浴に分散操作を行った球状芯材スラリーを添加し、無電解めっきA工程を行う。この無電解めっきA工程では、ニッケル皮膜の形成と同時に微小突起の核となるニッケル微粒子が球状芯材粒子上に形成される。

【0026】ニッケル塩としては、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケルなどが用いられ、その濃度は0.1~50g/Lの範囲とする。還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ヒドラジンなどが用いられ、その濃度は0.1~50g/Lの範囲である。錯化剤としては、例えばクエン酸、ヒドロキシ酢酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸またはそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などのカルボン酸(塩)、グリシンなどのアミノ酸、エチレンジアミン、アルキルアミンなどのアミン酸、その他のアンモニウム、EDTA、ピロリン酸(塩)など、ニッケルイオンに対し錯化作用のある化合物が使用され、これらは1種または2種以上であってもよい。その濃度は1~100g/L、好ましくは5~50g/Lの範囲である。この段階での好ましい無電解めっき浴のpHは、4~14の範囲である。無電解めっき反応は、球状芯材スラリーを添加すると速やかに反応が始まり、水素ガスの発生を伴うが、無電解めっきA工程の終了は、その水素ガスの発生が完全に認められなくなった時点をもって終了とする。

【0027】次いでB工程においては、上記A工程に続けて、無電解めっき液を構成するニッケル塩、次亜リン酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの各水溶液の所要量を、少なくとも2液に分離してそれぞれを同時にかつ経時的に、好ましくは連続的に、所定の量比で分別添加することにより無電解めっきを行う。無電解めっき液を添加すると再びめっき反応が始まるが、その添加量を調整することにより形成されるニッケル皮膜を所望の膜厚に制御することができる。無電解めっき液の添加終了後、水素ガスの発生が完全に認められなくなってから暫く液温を保持しながら攪拌を継続して反応を完結させる。

【0028】上記無電解めっきB工程は、無電解めっきA工程後連続して行うが、無電解めっきA工程終了後濾過などの方法により、球状芯材粒子とめっき液を分別し、新たに球状芯材粒子を水に分散させて水性スラリーを調製し、そこに錯化剤を1~100g/L、好ましくは5~50g/Lの濃度範囲で溶解した水溶液を添加し、水性スラリーを調製して無電解めっきB工程を行う方法でもよい。

【0029】上記の工程により球状芯材粒子上にニッケ

ル皮膜の形成と微小突起の形成が行われるが、さらにその表面に他の金属めっき処理（C工程）を施すことにより、一層導電性能に優れる複層皮膜を形成することができる。例えば、金皮膜の形成の場合、EDTA-4Na、クエン酸-2Naのような錯化剤およびシアン化金カリウムに水酸化ナトリウム水溶液でpHを弱酸性領域に調整した無電解めっき浴を加温し、前記ニッケルめっき粉末を攪拌しながら添加して分散懸濁液とした後、シアン化金カリウム、EDTA-4Naおよびクエン酸-2Naの混合水溶液と、水素化ホウ素カリウム、水酸化ナトリウムの混合水溶液を個別に添加してめっき反応させる操作によって行われる。以下、同様に常法により後処理することにより製品として回収する。また、②及び③の方法は、上記①の方法と同様にA工程とB工程を組み合わせるにより行うことができる。

【0030】さらに、このようにして得られた導電性無電解めっき粉体を、熱硬化性、熱可塑性などの絶縁性樹脂を主成分とするバインダーに混練してペースト状またはシート状にすることにより、導電性無電解めっき粉体を導電性フィラーとする導電性材料を得ることができる。例えば、対向する接続回路を導通接着するための導電性接着剤、異方性導電膜、異方性導電接着剤等に用いられる。本発明で使用される絶縁性樹脂としては、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂、ポリイミド樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコン樹脂などから選ばれた1種以上が挙げられる。また、必要に応じて架橋剤、粘着付与剤、劣化防止剤、各種カップリング剤などを併用してもよい。

【0031】本発明の導電性材料は、上記各成分を混合することにより製造することができる。かかる導電性材料の形状としては、ペースト状、シート状など様々な形態で 사용할 ことができ、ペースト状にするには、絶縁性樹脂中に適当な溶剤を含有することによって製造することができる。また、シート状にするには、離型処理を施したポリエステル系フィルム上にバーコータ等により塗布、乾燥することによって製造することができる。かかる導電性材料は、ペースト状の場合には、スクリーン印刷機などにより回路基板の電極上に塗布し、絶縁性樹脂中の溶剤を乾燥させて5～100μmの塗膜を形成し、相対峙する回路基板の電極を位置合わせして、加圧、加熱により導通接続する接続材料として使用される。シート上の場合には、回路基板の電極上に貼り付け、仮圧着し、接続対象となる回路基板の電極を位置合わせして加圧加熱により導通接続する接続材料として使用される。上記で得られた導電性材料は、液晶ディスプレイの電極と駆動用LSIの接続、LSIチップの回路基板への接続などに使用され、特に接続対象となる電極表面に酸化膜を有する導体回路間の接続に好適に使用さ

れる。

【0032】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

（実施例1～5）平均粒径4.6μm、真比重1.4のベンゾグアナミン-メラミン-ホルマリン樹脂〔(株)日本触媒製、商品名“エポスター”〕を球状芯材とし、その20gを0.1g/L塩化パラジウム水溶液400mLに攪拌しながら投入し、5分間攪拌処理してパラジウムイオンを捕捉させた。水溶液を濾過し、1回リパルプ水洗した球状芯材粉体を、常温の1g/L次亜リン酸ナトリウム水溶液400mLに攪拌しながら投入し、1分間還元処理を施し、球状芯材表面にパラジウムを担持させた。ついで、球状芯材を60℃に加温した表1に示す濃度の硫酸ニッケル水溶液と次亜リン酸ナトリウム水溶液および20g/L酒石酸ナトリウム水溶液1L中に投入し、無電解めっきA工程を開始した。20分間攪拌し、水素の発泡が停止するのを確認した。

【0033】その後さらに224g/Lの硫酸ニッケル水溶液および210g/Lの次亜リン酸ナトリウムと80g/Lの水酸化ナトリウムの混合水溶液それぞれ300mLを3mL/分の添加速度で定量ポンプを通して分別添加し、無電解めっきB工程を開始した。めっき液の全量を添加後、水素の発泡が停止するまで60℃の温度を保持しながら攪拌を継続した。ついでめっき液を濾過し、濾過物は3回リパルプ洗浄したのち、100℃の真空乾燥機で乾燥して、ニッケル-リン合金めっき皮膜を有する粉体を得た。めっき反応後の濾液はいずれも無色透明であり、供しためっき液は完全にめっき反応に消費されたことが認められた。得られたニッケル無電解めっき粒子を電子顕微鏡で観察したところ、添付した図1～図3に示すとおり、いずれも微小突起を有する皮膜が形成されている球状粒子であり、しかもめっき皮膜が濃密で実質的な連続皮膜として形成されていることが確認された。

【0034】図1は、芯材に用いた樹脂粒子の電子顕微鏡（SEM）写真、図2及び図3は実施例1及び2によりニッケル皮膜を形成した導電性無電解めっき粉体のSEM写真である。これらの図から、粉体の状態はめっき層が球状芯材の表面を完全に被覆し、しかも微小突起を呈していることが認められる。

【0035】

【表1】

例No.	NiSO ₄ (g/l)	NaH ₂ PO ₂ (g/l)
実施例1	2.1	2.3
実施例2	4.5	5.4
実施例3	5.8	15.9
実施例4	7.4	9.0
実施例5	8.9	18.3

【0036】（実施例 6）実施例1で得られた無電解ニッケルめっき粒子10gをEDTA-4Na（10g/L）、クエン酸-2Na（10g/L）及びシアン化金カリウム（3.2g/L、Auとして2.2g/L）からなる組成で水酸化ナトリウム水溶液によりpH6に調整した液温60℃の無電解めっき液750mLに攪拌しながら添加し、10分間めっき処理を施した。ついで、シアン化金カリウム（20g/L、Auとして13.7g/L）、EDTA-4Na（10g/L）およびクエン酸-2Na（10g/L）の混合水溶液120mLと、水素化ホウ素カリウム（30g/L）、水酸化ナトリウム（60g/L）の混合水溶液120mLを送液ポンプを通して別個に20分間で添加した。引き続き、液を濾過し、濾過物を3回リパルプ洗浄した後、真空乾燥機で100℃の温度で乾燥して球状芯材粒子のニッケルめっき皮膜上に金めっき被覆処理（C工程）を施した。得られた二重層の無電解めっき粒子を電子顕微鏡で観察したところ、ニッケルめっき時に形成された微小突起が剥がれることなく、ニッケルめっき皮膜上に金皮膜が濃密で実質的に連続皮膜として形成されていることが確認された。このとき得られた導電性無電解めっき粉体の電子顕微鏡写真を図4に示した。

【0037】（比較例 1）実施例1と同一方法により球状芯材樹脂粒子表面に捕捉したパラジウムイオンを還元させた後濾過して触媒活性を施した粉末を得た。ついで、硫酸ニッケル30g/L、次亜リン酸ナトリウム25g/L、リンゴ酸ナトリウム50g/L、酢酸ナトリウム15g/L及び酢酸鉛0.001g/LからなるpH5のめっき液2Lを75℃に加温して建浴し、その浴に上記触媒活性を施した粉末を投入して攪拌分散させた。反応中溶液のpHを自動調節装置を用い、200g/L水酸化ナトリウム水溶液の添加により始めのpHに調整保持した。また、途中反応が停止したら200g/Lの次亜リン酸ナトリウム水溶液を少量ずつ加えて反応を継続させた。次亜リン酸ナトリウム水溶液を加えても発泡しなくなったら、すべての添加を止め、濾過し、濾過物を3回リパルプ洗浄した後、真空乾燥機で100℃の温度で乾燥してニッケル-リン合金めっき皮膜を有する粉体を得た。得られたニッケル無電解めっき粉体の電子顕微鏡写真を図5に示した。図5から判るとおり、この比較例の製品は従来行われている無電解メッキ建浴方式の製法としたので、微細なニッケル分解物が混入したものであり、突起物の密着性や導電性に劣り、実用に供し得な

った。

【0038】（比較例 2）実施例1と同一方法により球状芯材樹脂粒子表面に捕捉したパラジウムイオンを還元させた後濾過して、触媒活性を施した粉末を得た。ついで、硫酸ニッケル2.1g/L、次亜リン酸ナトリウム25g/L、リンゴ酸ナトリウム50g/L、酢酸ナトリウム15g/L及び酢酸鉛0.001g/LからなるpH5のメッキ液2Lを75℃に加温して建浴し、その浴に上記触媒活性を施した粉末を投入して攪拌分散させた。反応中溶液のpHを自動調節装置を用い、200g/L水酸化ナトリウム水溶液の添加により、初めのpHに調整保持した。また、途中で反応が停止したら、200g/Lの次亜リン酸ナトリウム水溶液を少量ずつ加えて反応を継続させた。次亜リン酸ナトリウム水溶液を加えても反応しなくなったら、全ての添加を止め、濾過し、濾過物を3回リパルプ洗浄した後、真空乾燥機で100℃の温度で乾燥してニッケル-リン合金メッキ皮膜を有する粉体を得た。この比較例2の製品は、ニッケル濃度が低いメッキ浴から得られたメッキ粒子であるため、メッキ膜厚が薄く、導電性が劣るため、実用に供し得なかった。

【0039】（比較例 3）実施例1と同一方法により球状芯材樹脂粒子表面に捕捉したパラジウムイオンを還元させた後濾過して触媒活性を施した粉末を得た。ついで、上記触媒活性を施した粉末を65℃に加温した20g/L酒石酸ナトリウム水溶液2Lに攪拌しながら投入し、十分に攪拌分散させて水性スラリーを調製した後、0.85モル/Lの硫酸ニッケル水溶液320mlおよび2.0モル/Lの次亜リン酸ナトリウムと2.0モル/Lの水酸化ナトリウムの混合水溶液320mLを、それぞれ5mL/分の添加速度で定量ポンプを通して分別添加した。全量添加後、水素の発泡が停止するまで65℃の温度を保持しながら攪拌を継続した。ついで、めっき液を濾過し、濾過物を3回リパルプ洗浄した後、真空乾燥機で100℃の温度で乾燥して、ニッケル-リン合金めっき皮膜を有する粉体を得た。得られたニッケル無電解めっき粉体の電子顕微鏡写真を図6に示した。図6から判るように、比較例3の製品は、平滑性に優れた皮膜の得られる無電解メッキ連続滴下の方法で製造したので、微小突起のない粉体であり、導電性に劣り、実用に供し得なかった。

【0040】（物性評価）前記の各実施例及び比較例で得られた導電性無電解めっき粉体の平均粒径、めっき膜厚、突起物の密着性、大きさ及び分布密度、ならびに導電性をそれぞれ評価し、その結果を表2に示した。なお、各物性評価は次の方法によって行った。

めっき粉体の平均粒径の測定：コールターカウンター法により測定した。

めっき膜厚の算出：無電解めっき粉体を硝酸に浸漬してめっき皮膜を溶解し、皮膜成分をICPまたは化学分析

により定量し、下式によりめっき膜厚を算出した。

【0041】

【数1】 $A = [(r+t)^3 - r^3] d_1 / r d_2$

$A = W / 100 - W$

但し、 r は芯材粒子の半径(μm)、 t はめっき膜厚(μm)、 d_1 はめっき膜の比重、 d_2 は芯材粒子の比重、 W は金属含有量(重量%)である。

【0042】突起物の密着性の測定：めっき粉体10gを100mLビーカーに入れ、脱塩水を50mL加え、マイクロ spatula でかき混ぜながら、10分間超音波洗浄機(本多電子(株)製、28KHz、100W)で処理する。処理したスラリーに脱塩水を加えて100mLにした後、10分間静置し、上澄み液20mLをホールピペットで100mLビーカーに取り、硝酸20mLを加えて、5分間攪拌子を用いて攪拌する。100mLメスフラスコに移し、100mLにメスアップした溶液をICPにより、ニッケル量を測定し、サンプル1g当たりのニッケル量(g)に換算した。

突起物の大きさ及び分布密度の測定：

*

No.	平均粒径 (μm)	膜厚 (nm)		突起物			導電性
		ニッケル	金	密着性	大きさ (μm)	分布 (個)	
実施例1	4.8	94		ND*	0.33	20	○
// 2	4.8	96		ND	0.40	72	○
// 3	4.8	93		ND	0.46	92	○
// 4	4.9	95		ND	0.51	84	○
// 5	5.1	96		ND	0.63	100	○
// 6	5.0	81	29	ND	0.38	20	○
比較例1	7.8	72		0.15	0.50	60	×
// 2	4.7	3		ND	—	—	×
// 3	4.8	95		ND	—	—	×

* ND: 0.001g/g以下

【0044】表2に示すように本発明の要件を満たす実施例品の導電性は、比較例に比べ優れていることが判る。

【0045】

【発明の効果】本発明に係る導電性無電解めっき粉体は、ニッケル皮膜最表層に微小突起を有し、その皮膜及び微小突起は連続皮膜として形成されているため、合成樹脂や合成ゴムなどのマトリックスと混練しても微小突起が脱離したり皮膜が剥離するなどの現象を生じることはない。そのうえ、酸化皮膜を有する配線パターンが形成された配線基板をその配線パターンが対面した状態で接着するような導電性接着剤などに使用される際には、特に良好な導電性能を付与することができ、そのまま導電性フィラーとして適用することができる。さらにニッケル皮膜上に金めっき皮膜を形成して二重層とした場合には、導電性材料として一層性能が向上する。また、本発明の製造方法によれば、球状芯材粒子の表面にパラジウムを還元担持させる触媒化処理工程と、触媒化処理を施した後、少なくともA工程：球状芯材の水性スラリーをニッケル塩、還元剤、錯化剤などを含んだ無電解め

*突起物の大きさ：メッキ粉体を電子顕微鏡写真で観察

し、各メッキ粒子1個に見られる突起物を測定し、その平均値をとった。

分布密度：電子顕微鏡写真で突起物を確認できる視野において、各メッキ粒子上に存在する全突起物の平均値とした。

導電性の測定：エポキシ樹脂100重量部、硬化剤150重量部、トルエン70重量部を混合し、絶縁性接着剤を調製する。ついでめっき粉体15重量部を配合し、バーコーターでシリコン処理ポリエステルフィルム上に塗布し、乾燥させる。得られたフィルムを用いて、全面をアルミで蒸着したガラスと100 μm ピッチに銅パターンを形成したポリイミドフィルム基板間の接続を行い、電極間の導通抵抗を測定する方法で行った。評価は、抵抗値2 Ω 以下を○とし、5 Ω 以上を×とした。

【0043】

【表2】

き浴に添加する無電解めっき工程、及びB工程：球状芯材の水性スラリーに無電解めっき液を構成する成分を少なくとも2液に分離して、それぞれを同時にかつ経時的に添加する無電解めっき工程を、適宜の組み合わせで行うことによって、上記の導電性無電解めっき粉体および導電性材料を効率よく生産することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で使用した球状芯材粒子のSEM写真(13,000倍)

【図2】実施例1で得られた導電性無電解ニッケルめっき粉体のSEM写真(13,000倍)

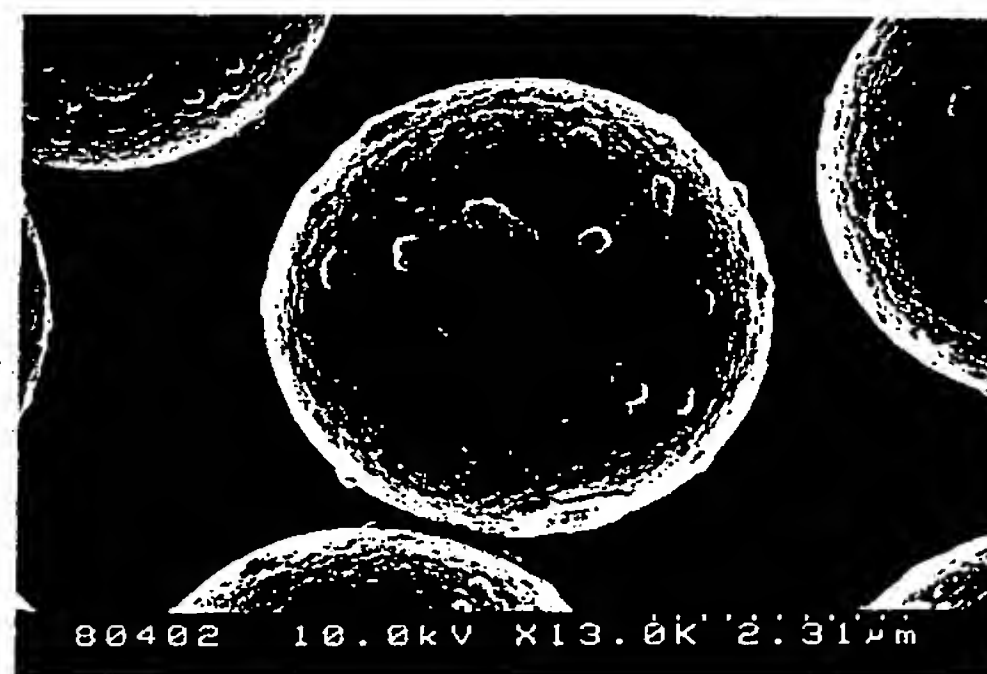
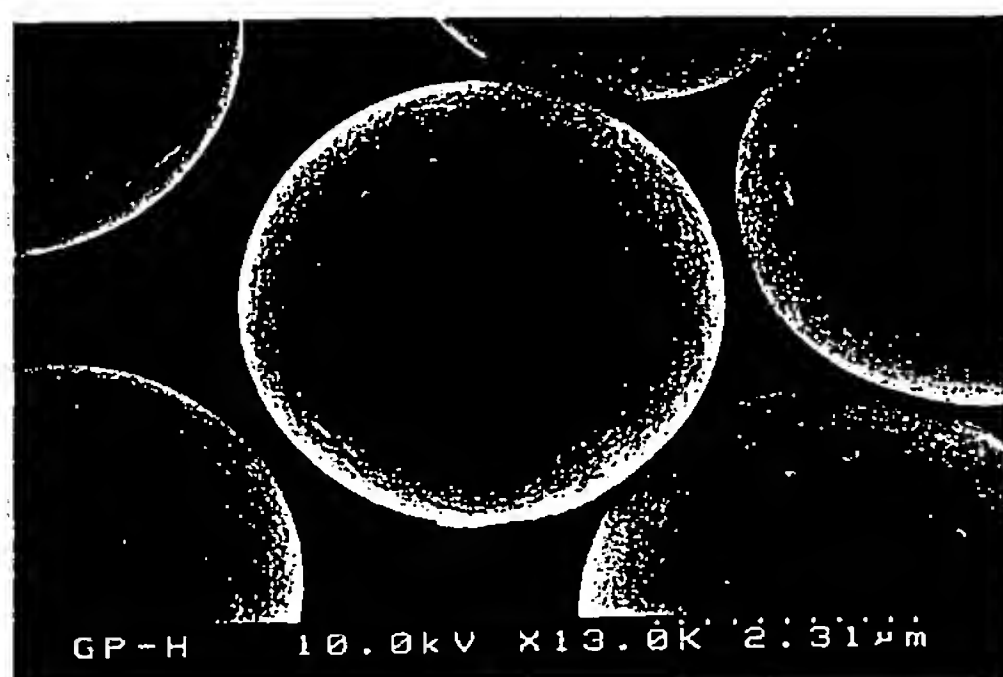
【図3】実施例2で得られた導電性無電解ニッケルめっき粉体のSEM写真(13,000倍)

【図4】実施例6で得られた導電性無電解ニッケル金めっき粉体のSEM写真(13,000倍)

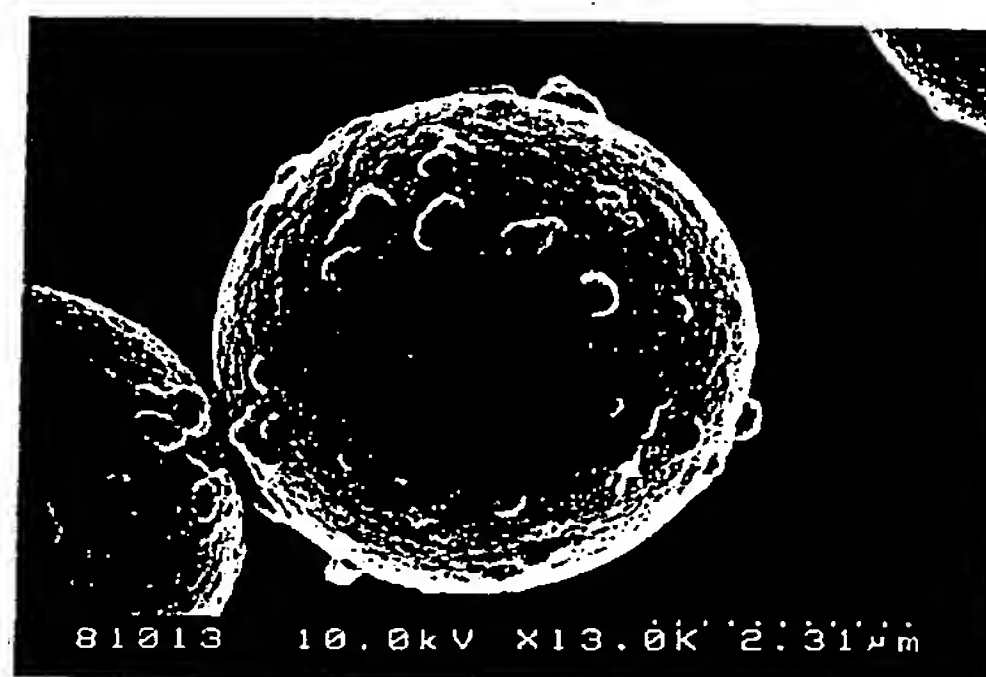
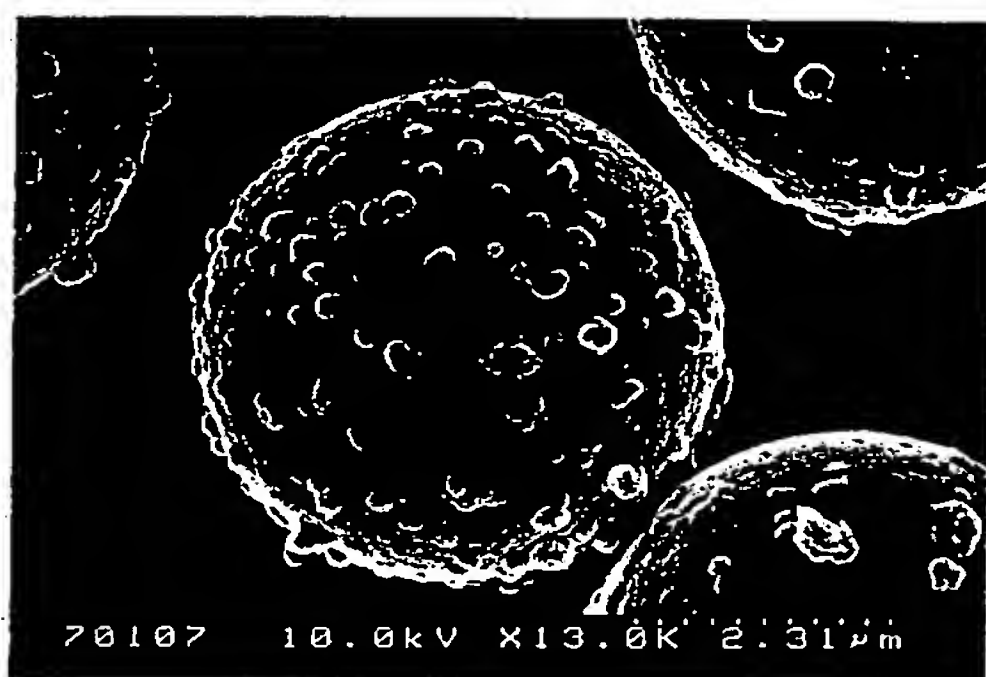
【図5】比較例1で得られた導電性無電解ニッケルめっき粉体のSEM写真(13,000倍)

【図6】比較例3で得られた導電性無電解ニッケルめっき粉体のSEM写真(13,000倍)

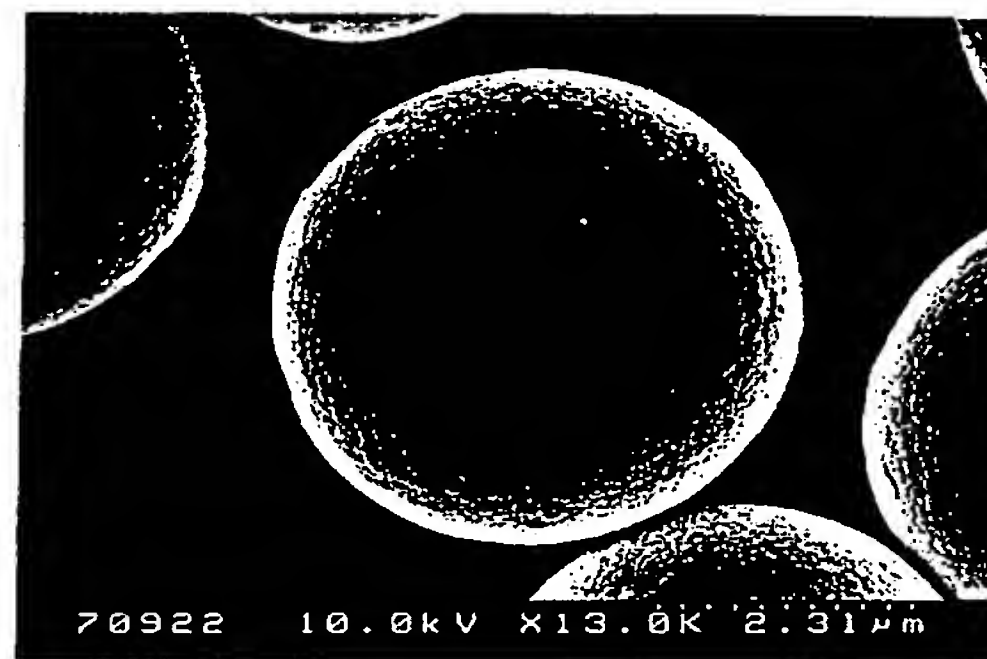
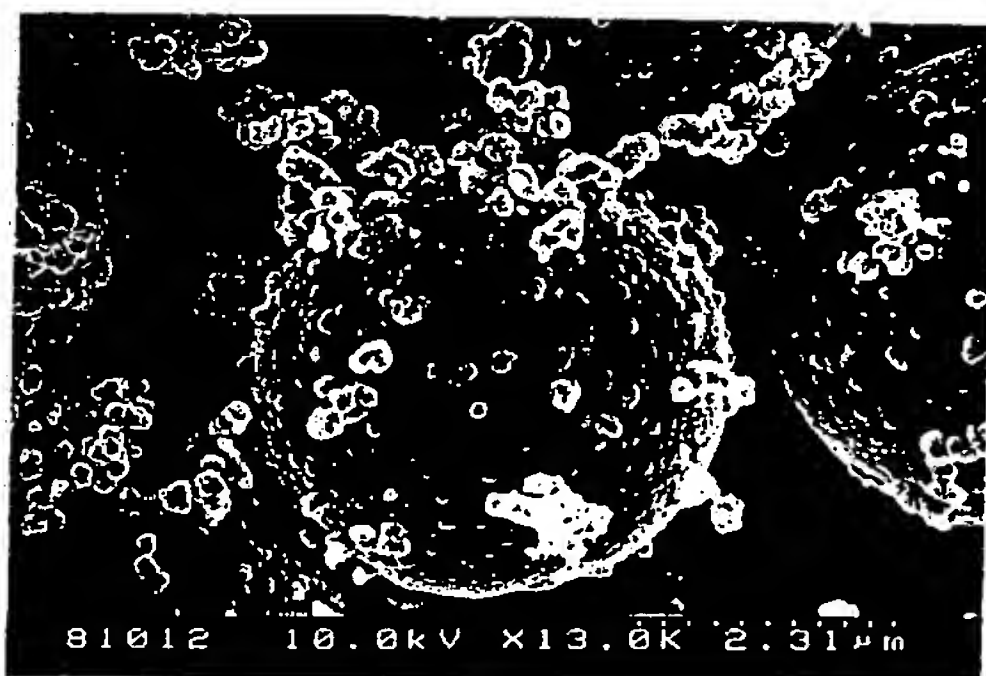
【図 2】



【図 4】



【图6】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 DB031 DC021 DF041 EB031
EB081 EB091 EC001 ED001
EF001 EH031 EK031 HA066
JA05 JA09 JB02 JB10 KA03
KA07 KA32 LA09 NA19 NA20
4K022 AA01 AA02 AA03 AA04 AA13
AA31 AA35 AA42 BA03 BA04
BA14 BA16 BA32 CA06 CA21
DA01 DB02 DB03 DB04 DB05
DB06 DB07
5G301 DA05 DA10 DA29 DA57 DD03
DE03

BEST AVAILABLE COPY